

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

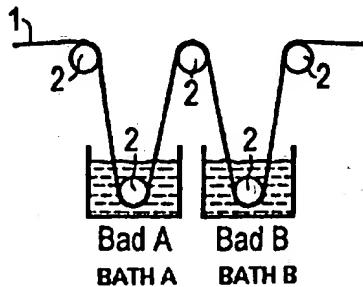
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H01M 8/10, 4/88</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/50142</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>31. Dezember 1997 (31.12.97)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE97/01322</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>25. Juni 1997 (25.06.97)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>196 25 614.3 26. Juni 1996 (26.06.96) DE</b>			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).			
(71) Anmelder ( <i>nur für US</i> ): STARBECK, Elsbeth (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Effeltricher Strasse 32, D-90411 Nürnberg (DE).			
(72) Erfinder: STARBECK, Gerhard (verstorben).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): WAIDHAS, Manfred [DE/DE]; Schnieglinger Strasse 285, D-90427 Nürnberg (DE). GRÜNE, Horst [DE/DE]; Altenseestrasse 6, D-91341 Röttenbach (DE). BIRKLE, Siegfried [DE/DE]; Veit-Stoss-Strasse 46, D-91315 Höchstadt (DE).			

(54) Title: METHOD OF PRODUCING MEMBRANE ELECTRODE UNITS FOR PEM FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRAN-ELEKTRODENEINHEITEN (ME) FÜR POLYMER-ELEKTROLYT-MEMBRAN (PEM)-BRENNSTOFFZELLEN



(57) Abstract

The invention concerns a method wherein membrane electrode units for fuel cells are produced in a continuous and automatable process. A web of polymer membrane is initially drawn through a bath containing a salt solution of the electrode material so that the web has a salt crust or film on both sides, and the salt adhering is then reduced in a stream of gas or in another bath.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem in einem kontinuierlichen und automatisierbaren Prozess Membran-Elektrodeneinheiten für Brennstoffzellen hergestellt werden. Dabei wird ein Band aus polymerer Membran zunächst durch ein Bad mit einer Salzlösung des Elektrodenmaterials so gezogen, daß es beidseitig eine Salzkruste oder einen Salzfilm aufweist, und dann wird das anhaftende Salz im Gasstrom oder in einem weiteren Bad reduziert.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

**Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.**

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten (ME) für Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) - Brennstoffzellen.

5

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches und automatisierbares Verfahren zur Herstellung von ME (Membran-Elektroden-einheiten) für PEM-Brennstoff-zellen, das kostengünstig und für die Massenproduktion geeignet ist.

10

Bei den bislang bekannten Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Brennstoffzellen (FC) wird in einem ersten Verfahrensschritt das gewünschte Elektrodenmaterial hergestellt, das in einem weiteren Verfahrensschritt auf den Elektrolyten oder auf einen Träger, wie z. B. Kohlepapier, aufgetragen wird. Die Auftragung kann durch mechanisches "Aufrakeln" oder durch Aufbringen einer Suspension („ink“ oder als Paste) auf die Membran und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels erfolgen.

15

Neben diesen Verfahren, bei denen in einer ersten Stufe das Elektrodenmaterial hergestellt und isoliert werden muß bevor es in einer zweiten Verfahrensstufe auf den Elektrolyten (Polymermembran) aufgetragen werden kann, gibt es noch Verfahren, bei denen das Elektrodenmaterial direkt auf dem Elektrolyten erzeugt wird.

Dazu gehört ein Verfahren, bei dem das Elektrodenmaterial, beispielsweise Platin, aus der Gasphase auf dem Elektrolyten abgeschieden wird. Nachteilig an diesen Verfahren ist, daß es sich aufgrund des notwendigen Evakuierungsvorganges auch schlecht für eine kontinuierliche Herstellung eignet, weil ein Membranband nicht durch ein Vakuum gezogen werden kann, ohne daß das Vakuum zusammenbricht. Zudem sind bei diesem Verfahren poröse Katalysatorschichten schwer realisierbar.

Ein anderes Verfahren ist bekannt, bei dem das Elektrodenmaterial in-situ auf der Membran erzeugt wird. H. Takenaka und E. Torikai et. al. beschreiben dies in Int. J. Hydrogen Energy 7, 397 (1982). Dabei wird die Membran zwischen zwei Halbzellen gespannt, so daß sie die beiden Elektrolyträume der Halbzellen voneinander trennt. Auf der einen Seite der Membran gibt man eine Salzlösung des gewünschten Elektrodenmaterials (also z. B. eine  $H_2PtCl_6$ -Lösung), auf die andere Seite ein geeignetes Reduktionsmittel. Das Reduktionsmittel diffundiert zur Seite der Pt-haltigen Lösung. Dabei führt das Zusammentreffen des Reduktionsmittels mit dem  $PtCl_6^{2-}$ -Ionen zu einer Ausfällung einer Platinsschicht im Oberflächenbereich der Membran. Dieses Verfahren ist zeitlich durch die gegebenen Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktanten festgelegt. Darüber hinaus muß dieses Verfahren zweimal angewandt werden, um eine komplette (ME) herzustellen, da in einem Verfahrensschritt nur eine Seite der Membran beschichtet werden kann.

Im Hinblick auf die zukünftige Bedeutung aller Brennstoffzellen und insbesondere der PEM-Brennstoffzellen als Energiewandler der Zukunft, besteht also Bedarf an der Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur automatisierten und kostengünstigen Herstellung des Kerns jeder PEM-Brennstoffzelle, nämlich der ME. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem in einem kontinuierlichen und automatisierbaren Prozeß ME für PEM-Brennstoffzellen hergestellt werden können.

Allgemeine Erkenntnis der Erfindung ist, daß durch simples Eintauchen des Elektrolyt-Membranbandes in eine Salzlösung des Elektrodenmaterials, eine ausreichend dicke Salzkruste oder ein Salzfilm (je nach Menge an verbliebenem Lösungsmittel), an dem Membranband haftet, daß nach erfolgter Reduktion das Elektrodenmaterial in gewünschter Eindringtiefe und Masse an dem Polymer anhaftet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellungen von Membran-Elektroden-einheiten für Polymerelektrolytmembran- (PEM) Brennstoffzellen, bei dem eine bandförmig durchlaufende Polymerelektrolytmem-  
5 bran

- in einem ersten Verfahrensschritt durch eine Lösung eines Salzes des Elektrodenmaterials so gezogen wird, daß an beiden Seiten der Membran das Salz in, zur Bildung der Elektroden ausreichender, Menge anhaftet und dann
- in einem zweiten Verfahrensschritt das Salz auf der Membran in Lösung oder im Gasstrom zum Elektrodenmaterial reduziert wird.

15 Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die zwei Verfahrensschritte noch ein Trocknungsschritt zum Entfernen des Lösungsmittels, das auf dem Membranband anhaftet, zwischengeschaltet.

20 Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der zweite Verfahrensschritt, also die Reduktion der anhaftenden Salze im Gasstrom und ggf. unter Temperaturerhöhung durchgeführt.

25 Vorteilhaft ist jedoch die Ausführungsform, bei der das Membranband einfach über Umlenkrollen durch zwei Bäder geleitet wird, zunächst durch eines, das das Salz enthält, und danach durch eines, das das Reduktionsmittel enthält.

30 Als „Membranbänder“ oder „Elektrolytbänder“ oder „Polymermembranbänder“ werden alle verarbeitbaren Bänder von protonenleitenden (oder auch hydroxidionenleitenden) Polymeren bezeichnet, die als Elektrolyten von PEM-Brennstoffzellen verwendbar sind. Beispielhaft genannt seien hier sulfonierte  
35 Polystyrolmembranen oder Nafion (registrierte Marke) das ein perfluoriertes Polymer ist.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl die glatte protonenleitende Elektrolytmembran als auch eine teilweise mit Trägermaterial oder Stromkollektoren wie beispielsweise Kohlepapier oder -gewebe versehene Membran verwendet werden. Bei 5 letzterer ändert sich die Eintauchzeit der Membran gewaltig, weil das Trägermaterial sehr schnell mit der Salzlösung vollgesaugt ist.

- Als „Elektrodenmaterial“ oder „Elektrokatalysator“ werden die 10 für PEMFC üblichen Elektroden, insbesondere Edelmetalle, wie beispielsweise Platin oder Ruthenium, bezeichnet. Legierungselektroden können aus entsprechend gemischten Salzlösungen hergestellt werden.
- 15 Als „Lösung eines Salzes von Elektrodenmaterial“ werden Salzlösungen der o.g. Substanzen und Verbindungen, also beisp. die Lösung eines Platinsalzes mit Pt<sup>4+</sup>-Ionen wie eine 2molare Lösung von Hexachloroplatinat in Wasser, bezeichnet. Es können natürlich auch Pt<sup>2+</sup>-Salze vorliegen oder beliebige 20 Mischungen von Metallsalzen, wie beispielsweise zur Erzeugung der Pt/Ru-Katalysatoren für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle eine Mischung aus Pt<sup>2+</sup>-Salzen mit Ru<sup>3+</sup>-Salzen. Weder das hier beispielhaft genannte Salz, noch das genannte Metall oder Lösungsmittel sollen den Umfang der Erfindung beschränken.
- 25

Die in der Lösung herrschende Salzkonzentration ist selbstverständlich abhängig von der angestrebten Dicke oder Eindringtiefe der anhaftenden Salzkruste sowie der Fläche, die 30 die Elektrode auf dem Elektrolytband einnehmen soll. Durch die Konzentration der Salzlösung lässt sich die Belegung der Membran mit dem Salz steuern.

Generell wird das Band durch die Salzlösung mit einer Geschwindigkeit  $> 0$  durchgezogen, es ist jedoch auch möglich, daß das Band in der Salzlösung verweilt, d.h. daß der kontinuierliche und automatisierte Prozeß immer wieder Haltezeiten

vorsieht. Über die Verweilzeit der Membran in dem Salzbad lässt sich die Eindringtiefe des Elektrodenmaterials in der Membran (Tiefenverteilung des Elektrokatalysators in dem Polymerelektrolyten) steuern.

5

Durch die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Salz, Reduktionsmittel, Lösungsmittel, Tixotropie, Viskosität, pH-Wert, Konzentrationen, Bad- und Aussentemperatur) und durch Zugabe von Additiven (beispielsweise Binder) lassen sich die 10 Eigenschaften der hergestellten ME in einem weitem Bereich variieren. Diese Variation ist auch durch anschließende Nachbehandlung des belegten Elektrolyt-Polymerbandes wie Zulegen von Stromkollektoren (beispielsweise Kohlegewebe), Pressen, Imprägnieren, Tempern oder ähnliches, möglich.

15

Alle üblichen Reduktionsmittel, die das Membranmaterial und die hergestellte ME unbeschädigt lassen (speziell im Hinblick auf Vergiftungen), sich rückstandsfrei entfernen lassen und dabei das anhaftende Salz möglichst unter milden Bedingungen 20 quantitativ reduzieren, sind für die Reduktion des auf der Membran anhaftenden Salzes geeignet. Beispiele sind etwa Wasserstoff oder Hydrazin.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der beiden Figuren näher beschrieben. Die oben angegebenen Definitionen gelten 25 nicht nur für die Beschreibung und Ansprüche, sondern auch für die in der Erläuterung zu den Figuren verwendeten Begriffe.

30 Fig. 1 zeigt die bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens, bei der die Belegung des Membranbandes mit Salz in einem Bad A und die Reduktion des anhaftenden Salzes in einem weiteren Bad B erfolgt.

35 Fig. 2 zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bei der das Membranband zunächst in einem Bad A mit Salz belegt wird und dann das An-

haftende Salz im Gasstrom reduziert wird.

In Fig. 1 ist zunächst das bandförmig durchlaufende Polymerelektrolytmembranband 1 zu sehen. Über eine erste Umlenkrolle 2 gelangt das Membranband in das Bad A, in dem sich in einem inertem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser oder ein anderes Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante, das Salz oder die Salzmischung befindet. Beim Durchlauf durch das Bad A wird die Membran beidseitig mit dem Salz aus der Lösung belegt und beim Austritt des Bandes 1 aus dem Bad A befindet sich auf beiden Seiten Bandes 1 ein Salzfilm oder eine Salzkruste. Das mit Salz belegte Band 1 wird über die nächste Umlenkrolle 2 in das Bad B geführt, in dem sich, ebenfalls in einem inerten Lösungsmittel, das Reduktionsmittel befindet. Dabei wird das auf dem Band 1 anhaftende Salz beim Durchlauf durch das Bad B reduziert. Über die letzte Umlenkrolle 2 am rechten äußeren Ende der Figur 1 gelangt das Band 1 als fertige ME in die weitere Verarbeitung, wie beispielsweise in eine Zerschneidemaschinerie. Hinterher kann die Elektrodenstruktur durch eine Presse, ggf. mit angeschlossener Wärmebehandlung, optimiert werden.

Fig. 2 zeigt ebenfalls ein bandförmig durchlaufendes Band von Polymerelektrolytmembran 1, das über Umlenkrollen 2 zunächst in das Bad A, das wie in Fig. 1 das Salz des Elektrodenmaterials in Lösung enthält, gelenkt. Beim Durchlauf durch das Bad A bildet sich auf dem Membranband eine Salzkruste aus, und nach dem Verlassen des Bades A wird das verkrustete Membranband durch ein Gefäß 3 mit reduzierender Atmosphäre, das ggf. über eine Heizvorrichtung verfügt, gezogen. Im Gefäß 3 mit reduzierender Atmosphäre kann über die Eintrittsöffnung 4 gasförmiges Reduktionsmittel zuströmen. Beim Austritt aus dem Gefäß 3 ist das Membranband wieder beidseitig mit Elektrodenmaterial beschichtet.

35

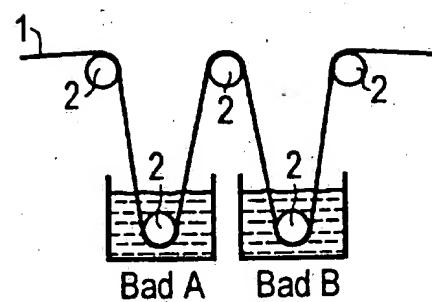
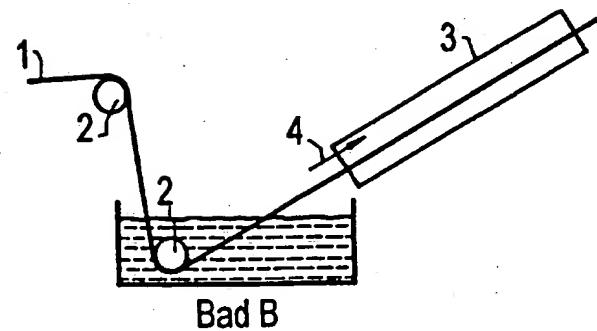
Bei der Ausführungsform, bei der die Reduktion der Salzkruste auf dem Membranband im Gasstrom erfolgt, ist von Vorteil, daß

- das Vermischen der Inhalte beider Bäder im Bad B vermieden wird. Dies kann jedoch nach der Ausgestaltung gemäß der Fig. 1 auch dadurch erreicht werden, daß zwischen dem Austritt aus dem Bad A und dem Eintritt des Membranbandes in das Bad B eine Trocknungsvorrichtung wie beispielsweise ein Ventilator oder Fön, der auf der Höhe der Umlenkrolle 2, die das Band von beiden Seiten trocknet und die Salzkruste von Lösungsmittel befreit, zwischengeschaltet wird.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß in einem kontinuierlichen Prozeß gleichzeitig beide Seiten der Membran mit einer elektrochemisch aktiven Elektroden- schicht belegt werden können und somit eine ME in einem einzigen Prozeßschritt entsteht. Durch das Wegfallen diskontinu- 15 ierlicher Arbeitsschritte sowie zeitbestimmender diffusions- limitierter Schritte lassen sich damit hohe Fertigungsge- schwindigkeiten bei geringen Kosten erzielen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten (ME) für Polymer-Elektrolyt-Membran- (PEM)
- 5 5. Brennstoffzellen, bei dem eine bandförmig durchlaufende Polymerelektrolytmembran (Membranband)
  - in einem ersten Verfahrensschritt durch eine Lösung eines Salzes des Elektrodenmaterials so gezogen wird, daß an beiden
  - 10 Seiten der Membran das Salz in, zur Bildung der Elektroden ausreichender Menge anhaftet und dann
    - in einem zweiten Verfahrensschritt das Salz auf der Membran reduziert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem im zweiten Verfahrensschritt das Membranband durch ein Bad mit einer Lösung des Reduktionsmittels oder mit dem flüssigen Reduktionsmittel gezogen wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem im zweiten Verfahrensschritt das Membranband durch ein Gefäß mit reduzierender Atmosphäre gezogen wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem ein Trocknungsschritt zum Entfernen des Lösungsmittels auf dem Membranband zwischen die beiden Verfahrensschritte geschaltet wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1,3 oder 4, bei dem die Reduktion des auf dem Band haftenden Salzes im Gasstrom und unter Temperaturerhöhung stattfindet.

1 / 1

**FIG 1****FIG 2**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/DE 97/01322

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H01M8/10 H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01M C25B C23C C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	GB 1 013 703 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 22 December 1965 see claims 1,3-5,7; examples I,III	1,2
Y	---	3
Y	US 3 267 017 A (GEORGE W. GREENE ET AL) 16 August 1966 see column 2, line 14 - line 21; figures 1A,1C see column 2, line 31 - line 41 see column 5, line 7 - line 17	1,2
Y	US 4 988 582 A (DYER CHRISTOPHER K) 29 January 1991 see column 4, line 44 - column 5, line 36 ---	1
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

4

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

5 November 1997

13.11.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentbaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	al Application No
PCT/DE 97/01322	

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 959 132 A (FEDIKIW JR PETER S) 25 September 1990 see claims 1,5,12,15,17; example 1 see column 5, line 8 - line 18; figures 2A-2B	1-3,5
Y	---	3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 015 (C-206), 21 January 1984 & JP 58 181882 A (TOYO SODA KOGYO KK), 24 October 1983, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-830599 see abstract	1,2
X	---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 175 (C-179), 3 March 1983 & JP 58 083030 A (TOYO SODA KOGYO KK), 18 May 1983, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-62007K see abstract	1,2
X	---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 007 (C-204), 12 January 1984 & JP 58 176222 A (TOYO SODA KOGYO KK), 15 October 1983, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-824032 see abstract	1,2
A	---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 094 (C-105), 2 June 1982 & JP 57 023080 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 6 February 1982, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-20894E see abstract	3,5
	---	
	-/-	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 97/01322

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 127 (C-113), 13 July 1982 & JP 57 054288 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 31 March 1982, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-38008E see abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 273 (C-198), 6 December 1983 & JP 58 151466 A (CANON KK), 8 September 1983, see abstract ---	1
A	GB 1 360 824 A (COTTBUS TEXTILKOMBINAT) 24 July 1974 see example 3 ---	1
A	DE 26 47 108 A (FELTEN & GUILLEAUME CARLSWERK) 20 April 1978 see page 7, line 14 - line 26; claims 4,5; figure 1 see page 4, line 4 - line 6 ---	1
A	GB 1 224 991 A (GLAVERBEL) 10 March 1971 see page 2, line 41 - line 45; claim 1; figures 1,8 see page 1, line 100 - line 105 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern	nal Application No
	PCT/DE 97/01322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1013703 A		NONE	
US 3267017 A	16-08-66	FR 1362455 A GB 1013674 A	21-09-64
US 4988582 A	29-01-91	NONE	
US 4959132 A	25-09-90	NONE	
GB 1360824 A	24-07-74	NONE	
DE 2647108 A	20-04-78	NONE	
GB 1224991 A	10-03-71	BE 709724 A CH 490510 A DE 1771485 A LU 53772 A NL 6807485 A SE 348178 B	23-07-68 15-05-70 30-12-71 20-03-69 02-12-68 28-08-72

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: als Aktenzeichen  
PCT/DE 97/01322

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 H01M8/10 H01M4/88

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestpräfix (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 H01M C25B C23C C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfix gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, Y	GB 1 013 703 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 22. Dezember 1965 siehe Ansprüche 1,3-5,7; Beispiele I,III	1,2
Y	---	3
Y	US 3 267 017 A (GEORGE W. GREENE ET AL) 16. August 1966 siehe Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 21; Abbildungen 1A,1C siehe Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 41 siehe Spalte 5, Zeile 7 - Zeile 17 ---	1,2
Y	US 4 988 582 A (DYER CHRISTOPHER K) 29. Januar 1991 siehe Spalte 4, Zeile 44 - Spalte 5, Zeile 36 ---	1
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

4

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

5.November 1997

13.11.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/DE 97/01322

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 959 132 A (FEDKIW JR PETER S) 25.September 1990 siehe Ansprüche 1,5,12,15,17; Beispiel 1 siehe Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 18; Abbildungen 2A-2B	1-3,5
Y	---	3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 015 (C-206), 21.Januar 1984 & JP 58 181882 A (TOYO SODA KOGYO KK), 24.Oktober 1983, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-830599 siehe Zusammenfassung	1,2
X	---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 175 (C-179), 3.März 1983 & JP 58 083030 A (TOYO SODA KOGYO KK), 18.Mai 1983, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-62007K siehe Zusammenfassung	1,2
X	---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 007 (C-204), 12.Januar 1984 & JP 58 176222 A (TOYO SODA KOGYO KK), 15.Oktober 1983, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-824032 siehe Zusammenfassung	1,2
A	---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 094 (C-105), 2.Juni 1982 & JP 57 023080 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 6.Februar 1982, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-20894E siehe Zusammenfassung	3,5
	---	
	-/-	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern:  als Aktenzeichen  
PCT/DE 97/01322

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 127 (C-113), 13.Juli 1982 & JP 57 054288 A (TOKUYAMA SODA CO LTD), 31.März 1982, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI: Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-38008E siehe Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 273 (C-198), 6.Dezember 1983 & JP 58 151466 A (CANON KK), 8.September 1983, siehe Zusammenfassung ---	1
A	GB 1 360 824 A (COTTBUS TEXTILKOMBINAT) 24.Juli 1974 siehe Beispiel 3 ---	1
A	DE 26 47 108 A (FELTEN & GUILLEAUME CARLSWERK) 20.April 1978 siehe Seite 7, Zeile 14 - Zeile 26; Ansprüche 4,5; Abbildung 1 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 6 ---	1
A	GB 1 224 991 A (GLAVERBEL) 10.März 1971 siehe Seite 2, Zeile 41 - Zeile 45; Anspruch 1; Abbildungen 1,8 siehe Seite 1, Zeile 100 - Zeile 105 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/DE 97/01322

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1013703 A		KEINE	
US 3267017 A	16-08-66	FR 1362455 A GB 1013674 A	21-09-64
US 4988582 A	29-01-91	KEINE	
US 4959132 A	25-09-90	KEINE	
GB 1360824 A	24-07-74	KEINE	
DE 2647108 A	20-04-78	KEINE	
GB 1224991 A	10-03-71	BE 709724 A CH 490510 A DE 1771485 A LU 53772 A NL 6807485 A SE 348178 B	23-07-68 15-05-70 30-12-71 20-03-69 02-12-68 28-08-72